

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :

Hideo HADA et al. :

Serial No. [NEW] :

Attn: Application Branch

Filed November 30, 2001 :

Attorney Docket No. 2001-1787A

POSITIVE-WORKING PHOTORESIST  
COMPOSITION :



#2

7.6.

2-28-02

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,  
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-369225, filed December 4, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Hideo HADA et al.

By Matthew Jacob  
Matthew Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/pjm  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
November 30, 2001

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1011 U.S. PTO  
09/996676  
11/30/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年12月 4日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-369225

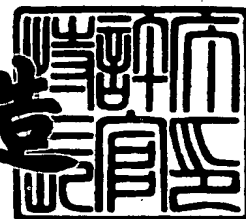
出 願 人  
Applicant(s):

東京応化工業株式会社

2001年10月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3095140

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOK00-019

【提出日】 平成12年12月 4日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 羽田 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 藤村 悟史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 佐々木 一仁

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 岩井 武

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 横田 晃

【代理人】

【識別番号】 100071825

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100095153

【弁理士】

【氏名又は名称】 水口 崇敏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033547

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

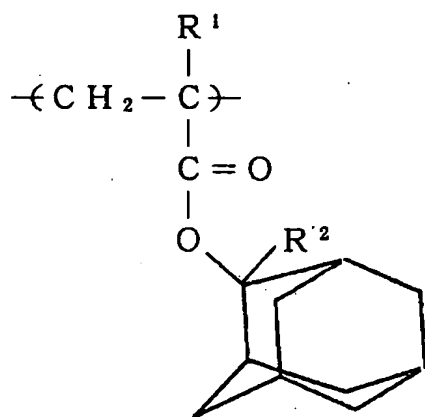
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分 (A) と、放射線照射により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、有機溶剤成分 (C) とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、樹脂成分 (A) が (a<sub>1</sub>) アクリル酸又はメタクリル酸の 2 - アルキル - 2 - アダマンチルエステルから誘導された構成単位、(a<sub>2</sub>) 酸解離性の 2 - オキソオキサペンチル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された構成単位、及び (a<sub>3</sub>) アクリル酸又はメタクリル酸の 1 - ヒドロキシアダマンチルエステルから誘導された構成単位からなる共重合体であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 構成単位 (a<sub>2</sub>) が 2 - オキソオキサペンチル基の 4 - 位でエステル結合を形成した酸解離性のアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導されたものである請求項 1 記載のポジ型レジスト組成物。

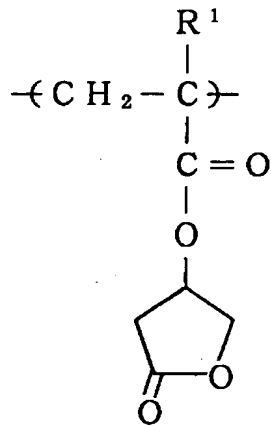
【請求項 3】 樹脂成分 (A) が、一般式

【化 1】



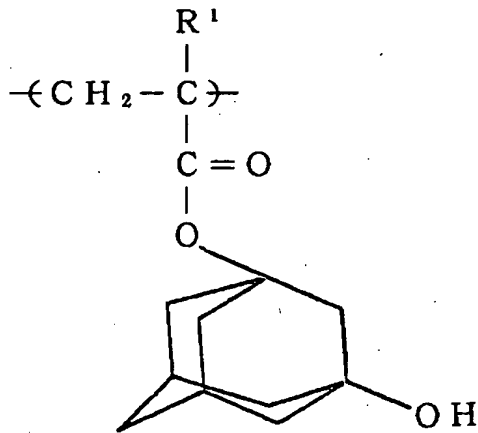
(式中の R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup> は低級アルキル基である)  
で表わされる (a<sub>1</sub>) 構成単位、一般式

【化2】



(式中の $R^1$ は前記と同じ意味をもつ)  
で表わされる ( $a_2$ ) 構成単位及び一般式

【化3】



(式中の $R^1$ は前記と同じ意味をもつ)  
で表わされる ( $a_3$ ) 構成単位からなる共重合体である請求項1又は2記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 ( $a_3$ ) 構成単位を10～60モル%の範囲で含む請求項1、2又は3記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 酸発生剤成分(B)がフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩である請求項1ないし4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】 樹脂成分 (A)、酸発生剤成分 (B) 及び有機溶剤成分 (C) に加えて、さらに第二級又は第三級の低分子脂肪族アミン (D) を含む請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、200nm以下の波長を光源として用いるプロセスに適した化学増幅型ポジ型レジスト組成物、特にライン・スリミングの小さい微細レジストパターンを与えうる新規な化学増幅型ポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

これまで化学増幅型レジストの樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー (248nm) に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやこれの水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられてきた。

しかしながら、今日では、半導体素子の微細化はますます進み、ArFエキシマレーザー (193nm) を用いたプロセスの開発が精力的に進められている。

ArFエキシマレーザーを光源とするプロセスでは、ポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン環を有する樹脂はArFエキシマレーザー (193nm) に対する透明性が不十分である。

【0003】

このような欠点を解決するためにベンゼン環の代りに、アダマンタン環を含むアクリル酸又はメタクリル酸エステルの単位を構成単位として、主鎖に導入した樹脂が注目されるようになり、現在までに多数のこの種の樹脂を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案されている (特許第2881969号公報、特開平5-346668号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-161313号公報、特開平10-319595号公報及び特開平11-12326号公報)。

【0004】

そして、最近、ArFエキシマレーザーやKrFエキシマレーザー用の化学増

幅型ポジ型レジスト組成物において、感度や解像度がよく、基板への接着性、ドライエッチング性の優れたレジストパターンを与えるものとして、アクリル酸又はメタクリル酸の3-ヒドロキシ-1-アダマンチルエステルとアクリロニトリル又はメタクリロニトリルとの共重合体を樹脂成分として用いたものが提案されている（特開2000-137327号公報）。

## 【0005】

しかしながら、現在の半導体素子製造において必要とされるデザインルールはいっそう狭まり、150nm以下や100nm付近の解像度が必要とされ、解像度の向上が要望されている。加えて、ライン・スリミングの解決が要望されている。ライン・スリミングとは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いたレジストパターンの観察時に、形成されたレジストパターンが細くなる現象である。ライン・スリミングの原因は、「ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・テクノロジー（Journal of Photopolymer Science Technology）」、第13巻、第4号、第497ページ（2000）の記載からSEMに用いられている電子線に形成されたレジストパターンが暴露されることにより、架橋反応が進行し、スリミングを起こしているものと推測されている。

このようなライン・スリミングの問題はデザインルールが細くなるほど半導体素子の製造に大きな影響を与えるようになるため、その改善が望まれているが、これまでこれに適切に対応できる化学増幅型ポジ型レジスト組成物は知られていない。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ArFエキシマレーザーのような200nm以下の波長の光源を用いたときに、優れた感度及び解像度を示し、かつ耐ドライエッチング性及び基板との密着性が良好な上に、ライン・スリミングの小さい微細なレジストパターンを与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0007】



## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、200nm以下の波長をもつ光源を用いるプロセスに適した化学増幅型ポジ型レジスト組成物を開発するために種々研究を重ね、樹脂成分として、アクリル酸又はメタクリル酸の2-アルキル-2-アダマンチルエステルから誘導された構成単位と、酸解離性の2-オキソオキサペンチル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された構成単位からなる共重合体を用いると、優れた感度及び解像度を示し、かつ耐ドライエッチング性及び基板との密着性の良好なレジストパターンを与えることを知ったが、このものはライン・スリミングが大きいという欠点を有していた。

そのため、本発明者らは、さらに研究を進めた結果、前記の共重合体に、さらにアクリル酸又はメタクリル酸の1-ヒドロキシアダマンチルエステル単位を導入すれば、意外にもライン・スリミングを著しく小さくしうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

## 【0008】

すなわち、本発明は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分(A)と、放射線照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、有機溶剤成分(C)とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、樹脂成分(A)が(a<sub>1</sub>)アクリル酸又はメタクリル酸の2-アルキル-2-アダマンチルエステルから誘導された構成単位、(a<sub>2</sub>)酸解離性の2-オキソオキサペンチル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された構成単位、及び(a<sub>3</sub>)アクリル酸又はメタクリル酸の1-ヒドロキシアダマンチルエステルから誘導された構成単位からなる共重合体であることを特徴とするポジ型レジスト組成物を提供するものである。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明組成物において樹脂成分(A)としては、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂であることが必要であり、通常、このような樹脂としては、例えば溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有し、エステル基が酸により解離される重合体又

は共重合体がいわれている。

【0010】

そして、本発明のポジ型レジスト組成物においては、この(A)成分である酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分として、特に(a<sub>1</sub>)アクリル酸又はメタクリル酸の2-アルキル-2-アダマンチルエステルから誘導された構成単位、(a<sub>2</sub>)酸解離性の2-オキソオキサペンチル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された構成単位、及び(a<sub>3</sub>)アクリル酸又はメタクリル酸の1-ヒドロキシアダマンチルエステルから誘導された構成単位からなる共重合体を用いる点に特徴がある。

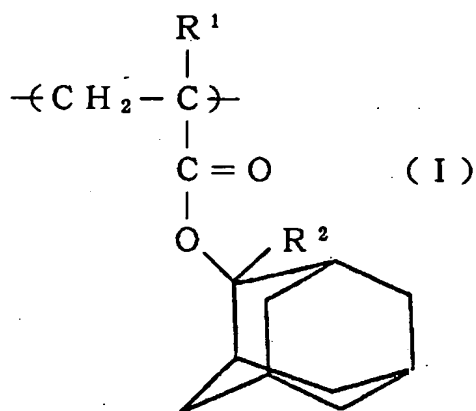
【0011】

すなわち、本発明では、上記構成単位(a<sub>1</sub>)と構成単位(a<sub>2</sub>)を含ませることにより、耐ドライエッチング性及び基板との密着性が良好で、高感度、高解像性のレジストパターンが形成され、さらに構成単位(a<sub>3</sub>)を加えることによりライン・スリミングの小さなレジストパターンを与えることが可能となる。

【0012】

上記構成単位(a<sub>1</sub>)としては、一般式

【化4】



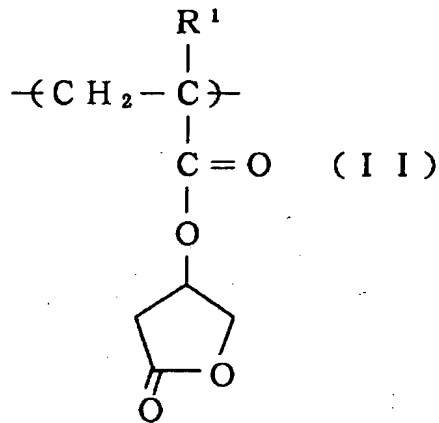
(式中のR<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基である)  
で表わされるものが用いられる。式中のR<sup>2</sup>の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、炭素鎖が長くなるほど酸で解離しやすくなるため、感度が向上する。また、2-アルキルアダマンチル基が酸解離性

であるため、露光により生じた酸によりアクリル酸又はメタクリル酸が生成し、露光部はアルカリ可溶性を示し、未露光部は解離していないアダマンチル基のためにアルカリ不溶性と耐ドライエッチング性を示すことになる。

【0013】

次に、上記構成単位 ( $a_2$ ) としては、2-オキソオキサペンチル基の4-位でエステル結合を形成した酸解離性のアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導され、一般式

【化5】



(式中の  $R^1$  は前記と同じ意味をもつ)

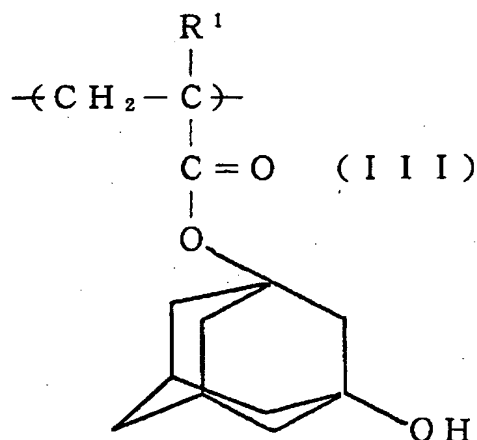
で表わされるものが好ましい。

これは、酸解離性であるので、露光により生じた酸により、アクリル酸又はメタクリル酸が生成し、露光部はアルカリ可溶性を示し、未露光部はアルカリ不溶性を示すことで、感度、解像性が向上する役割を果たす。また、未露光部はラク톤基を有することから、基板との密着性を向上させる役割も果たしている。

【0014】

他方、上記構成単位 ( $a_3$ ) としては、一般式

【化 6】



(式中の  $\text{R}^1$  は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるものが用いられる。

この構成単位 ( $a_3$ ) は酸非解離性であり、嵩高い多環式のアダマンチル基を有することから、良好な耐ドライエッチング性を示し、また極性基である水酸基を有することからライン・スリミングを抑制する役割を果す。

【0015】

本発明の樹脂成分 (A) としては、構成単位 ( $a_1$ ) 20～80モル%、好ましくは30～60モル%、構成単位 ( $a_2$ ) 10～60モル%、好ましくは20～50モル%、構成単位 ( $a_3$ ) 10～60モル%、好ましくは20～40モル%の範囲のものが用いられる。

また、本発明における樹脂成分 (A) の質量平均分子量は、5,000～20,000、好ましくは8,000～15,000の範囲内で選ばれる。

【0016】

また、本発明組成物においては、この樹脂成分 (A) として、前記の各構成単位を形成するモノマーに、これまで化学増幅型のポジ型レジストとして公知の耐ドライエッチング性向上基や酸非解離性の溶解抑制基を有するアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などのアルカリ可溶性とするためのエチレン性二重結合を有するカルボン酸、アクリル樹脂の製造に用いられる公知のモノマーなどを必要に応じ、適宜組み合わせ、

共重合させて用いることもできる。

【0017】

上記のアクリル酸誘導体としては、例えばアクリル酸1-アダマンチル、アクリル酸2-アダマンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸3-オキソシクロヘキシル、アクリル酸ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸とテルピネオールとのエステル、アクリル酸と3-ブロモアセトンとのエステルなどのカルボキシル基の水酸基を耐ドライエッチング性向上基や酸非解離性置換基で保護したアクリル酸エステルなどが挙げられる。また、メタクリル酸誘導体としてはこれらのアクリル酸誘導体に対応するメタクリル酸の誘導体を挙げることもできる。

【0018】

また、エチレン性二重結合を有するカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

アクリル樹脂の製造に用いられる公知のモノマーの例としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどのアクリル酸アルキルエステル及び対応するメタクリル酸アルキルエステルなどを挙げることもできる。

【0019】

なお、樹脂成分(A)は、相当するアクリル酸エステルモノマーをアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合により容易に製造することができる。

【0020】

一方、本発明組成物における露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。この酸発生剤の例としては、ジフェ

ニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩、なかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

## 【0021】

この酸発生剤成分(B)は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、樹脂成分(A)100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となる。

## 【0022】

本発明組成物は、前記の樹脂成分(A)及び酸発生剤成分(B)を有機溶剤(C)に溶解させて溶液として用いられる。この際用いる有機溶剤としては、上記の両成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶媒として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

## 【0023】

このような有機溶剤(C)の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピル

エーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明組成物においては、この有機溶剤として、特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも1種と $\gamma$ -ブチロラクトンとの混合溶剤を用いるのが有利である。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が70 : 30ないし95 : 5の範囲になるように選ばれる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明組成物においては、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、(D)成分として第二級低分子脂肪族アミンや第三級低分子脂肪族アミンを含有させることができる。この第二級や第三級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリアルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアミンは、樹脂成分(A)に対して、通常0.01~0.2質量%の範囲で用いられる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明組成物の使用方法としては、従来のホトレジスト技術のレジストパター

ン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに例えばA r F露光装置などにより、A r Fエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

また、本発明組成物は、特にA r Fエキシマレーザーに有用であるが、それより短波長のF<sub>2</sub>レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

#### 【0028】

##### 【発明の効果】

本発明組成物は、化学増幅型であって、波長200nm以下の活性光、特にA r Fエキシマレーザー光に対して透明性が高く、高感度、高解像性を有するとともに、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び基板との密着性が良好な上に、ライン・スリミングの小さい微細なレジストパターンを与えることができる。したがって、A r Fエキシマレーザー光を光源とする化学増幅型のポジ型レジストとして、超微細加工が要求される半導体素子などの製造に好適に用いられる。

#### 【0029】

##### 【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、各例中の耐ドライエッチング性及びライン・スリミング性は次の方法により測定したものである。

#### 【0030】

(1) 耐ドライエッチング性；テトラフルオロメタン（CF<sub>4</sub>）、トリフルオロメタン（CHF<sub>3</sub>）及びヘリウムの混合ガス（流量比30：30：100）をエッチングガスとして用い、エッチング装置（東京応化工業社製、商品名「OAPM-2400」）により処理したときの膜減り量を測定し、評価した。



【0031】

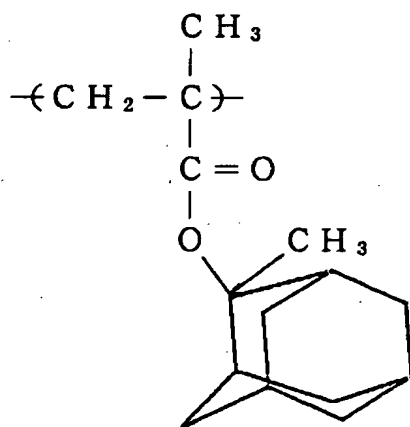
(2) ライン・スリミング性；孤立パターンを形成し、側長SEM（日立製作所社製、商品名「S-8820」）を用いて、照射前後のレジストパターンの幅を測定し、対比した。

【0032】

実施例

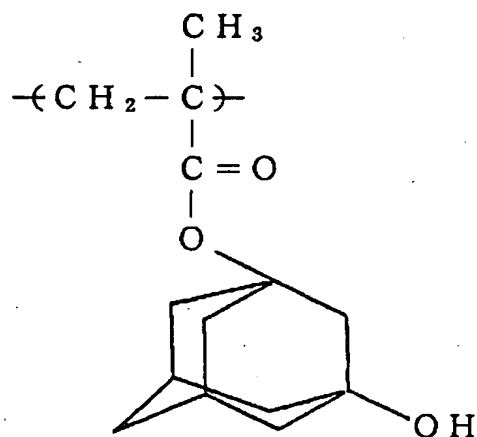
(イ) 式

【化7】



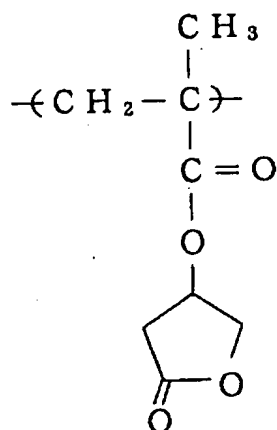
で表わされる構成単位40モル%、(ロ) 式

【化8】



で表わされる構成単位20モル%及び(ハ) 式

【化9】



で表わされる構成単位40モル%からなる質量平均分子量10,000の共重合体（A成分）100質量部と、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート2.0質量部と、トリエタノールアミン0.2質量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート700質量部に溶解してポジ型レジスト溶液を調製した。

次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いて、膜厚820Åの有機反射防止膜（シプレー社製、商品名「AR-19」）を設けたシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で140℃（pre bake）で90秒間乾燥することにより、膜厚400nmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置（ISI社製、商品名「MICRO STEP」）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射したのち、120℃、90秒間加熱（PEB）処理し、次いで、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。

このような操作で形成されたレジストパターンの限界解像度は120nmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成された。

また、その際の露光時間（感度）を $\text{mJ}/\text{cm}^2$ （エネルギー量）単位で測定したところ、30.0 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、また130nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状は垂直性に優れ、良好なレジストパターンであった。このレジストパターンについては膜剥がれは認められず、良好な密着性を示した。

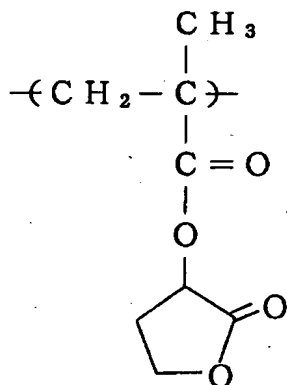
さらに膜減り量を求めたところ、70 nmであった。また、ライン・スリミング性は、当初100 nm幅のレジストパターンが95 nmとなっており、ほとんど変化がなかった。

【0033】

#### 比較例 1

実施例における（A）成分の共重合体の代りに、（イ）式で表わされる構成単位40モル%、（ロ）式で表わされる構成単位20モル%、（二）式

【化10】



で表わされる構成単位40モル%からなる質量平均分子量10,000の共重合体100質量部を用いたこと以外は、実施例と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製した。

次いで、このレジスト溶液を用い、実施例と同様にしてレジストパターンを形成させた。

このようにして得たレジストパターンについては、限界解像度は、130 nmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成され、劣ることが分かった。

その際の露光時間（感度）を測定したところ、55 mJ/cm<sup>2</sup>であり、また、140 nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状は垂直性に優れ、良好なレジストパターンであったが、130 nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状は不良であった。

また、上記レジストパターンの膜剥がれ、密着性、耐ドライエッチング性、及びライン・スリミング性は実施例と同様であった。

【0034】

## 比較例 2

比較例 1 における (A) 成分の共重合体の代りに、(イ) 式で表わされる構成単位 50 モル%、(ロ) 式で表わされる構成単位 0 モル%、(ニ) 式で表わされる構成単位 50 モル% からなる共重合体 100 質量部を用いた以外は、比較例 1 と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いでこれを用いてレジストパターンを形成させた。

このようにして得たレジストパターンについては、130 nm のラインアンドスペースパターンが 1 : 1 に形成され、感度は  $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であり、また、140 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 のパターン形状については垂直性に優れ、良好なレジストパターンであったが、130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 のパターン形状は不良であった。

また、上記レジストパターンの膜剥がれは見られず、密着性も良好であった。

さらに、膜減り量は 90 nm、ライン・スリミング性は、当初 100 nm 幅のレジストパターンが 85 nm に変化していた。

【0035】

## 比較例 3

実施例における (A) 成分の共重合体の代りに、(イ) 式で表わされる構成単位 50 モル%、(ロ) 式で表わされる構成単位 0 モル%、(ハ) 式で表わされる構成単位 50 モル% からなる共重合体 100 質量部を用いた以外は、実施例と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いでこれを用いてレジストパターンを形成させた。

このようにして得たレジストパターンについては、130 nm のラインアンドスペースパターンが 1 : 1 に形成され、感度は  $44 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であり、また、140 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 のパターン形状については垂直性に優れ、良好なレジストパターンであったが、130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 のパターン形状は不良であった。

また、上記レジストパターンの膜剥がれは見られず、密着性も良好であった。

さらに、膜減り量は 81 nm、ライン・スリミング性は当初 100 nm 幅のレジストパターンが 85 nm に変化していた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ArFエキシマレーザーのような200nm以下の波長の光源を用いたときに、優れた感度及び解像度を示し、かつ耐ドライエッチング性及び基板との密着性が良好な上に、ライン・スリミングの小さい微細なレジストパターンを与えうる化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分（A）と、放射線照射により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、有機溶剤成分（C）とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、樹脂成分（A）が（ $a_1$ ）アクリル酸又はメタクリル酸の2-アルキル-2-アダマンチルエステルから誘導された構成単位、（ $a_2$ ）酸解離性の2-オキソオキサペンチル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された構成単位、及び（ $a_3$ ）アクリル酸又はメタクリル酸の1-ヒドロキシアダマンチルエステルから誘導された構成単位からなる共重合体とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
氏 名	東京応化工業株式会社